

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101832

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁴
C 0 8 J 9/06
// C 0 8 L 27:06

識別記号
CEV

F I
C 0 8 J 9/06 CEV

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-278967

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9月30日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 田中 洋二

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 嶋 彦信

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐プレートアウト性に優れ、かつ発泡セル状態及び表面性状の良い発泡成形品を与える、耐候変色の良い塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 塩化ビニル系樹脂 100重量部、(B) ポリメチルメタクリレート系加工助剤 0.5~30重量部、(C) ハイドロタルサイト化合物 0.3~10重量部及び (D) 有機並びに無機発泡剤を配合してなる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)塩化ビニル系樹脂100重量部、(B)ポリメチルメタクリレート系加工助剤0.5~30重量部、(C)ハイドロタルサイト化合物0.3~10重量部並びに(D)有機発泡剤及び無機発泡剤を配合してなる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】 塩化ビニル系樹脂(A)の平均重合度が400~1200である請求項1記載の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくは押出成形時にプレートアウトの発生を抑え、成形加工性良く、かつ均一微細な発泡セルと平滑な表面を有する、耐候変色性の良い発泡成形品を与えることのできる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル系樹脂は良好な物理的、化学的性質を有しているので多岐の用途に供されている。建材、建具、家具等の木材に代る用途の押出発泡成形品は、ポリメチルメタクリレート系加工助剤の存在下で有機発泡剤と無機発泡剤を併用することにより均一微細なセルと滑らかな成形品表面を実現して可能になった(特公昭63-9540号公報)。しかし、塩化ビニル系樹脂組成物の押出発泡成形においては、プレートアウトがしばしば発生する問題があった。プレートアウトとは、塩化ビニル系樹脂組成物のなかに含まれる添加物の一部が成形時に僅かずつ析出し、主に成形機内部のスクリュウ先端部やダイス内面に付着し、次第に堆積して白色固形物が生成する現象を言う。プレートアウトは押出成形品に不測のスジやキズを生ぜしめる。そのためプレートアウト発生の時点(成形開始後、数時間から数日間)で成形品生産を中止して押出機を解体クリーニングする必要があるため、押出成形品の生産性が低下する問題でもあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐プレートアウト性が改善されて、長期間押出機の解体クリーニングを要せずに、均一微細なセルと美麗な表面を有し、耐候変色性の良い発泡成形品を与える、加工性の良い塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、塩化ビニル系樹脂にポリメチルメタクリレート系加工助剤、ハイドロタルサイト化合物並びに有機発泡剤及び無機発泡剤を配合して発泡成形することにより上記の目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて発明を完成するに至っ

た。すなわち、本発明は、(A)塩化ビニル系樹脂100重量部、(B)ポリメチルメタクリレート系加工助剤0.5~30重量部、(C)ハイドロタルサイト化合物0.3~10重量部並びに(D)有機発泡剤及び無機発泡剤を配合してなる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物、及び、塩化ビニル系樹脂(A)の平均重合度が400~1200である上記の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物、を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における(A)成分の塩化ビニル系樹脂には、塩化ビニル単独重合体のほか、塩化ビニルを主成分とするこれと共重合可能な単量体との共重合体が用いられる。かかる共重合可能な単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリル類、メタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸及びその誘導体；マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノメチル等の不飽和二塩基酸及びその誘導体；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等のビニリデン化合物；プロピレン、ブテン等の α -オレフィン類等が挙げられる。上記の共単量体は単独でも、2種以上組合わせて用いても良い。(A)成分の塩化ビニル系樹脂の平均重合度(JIS K 6721による)は400~1200が好ましく、より好ましくは500~800である。平均重合度が400より小さいと発泡倍率が上がりにくい傾向があり、1200より大きいと発泡セルの大きさが不均一になる虞れがある。平均粒径は80~200 μ mのものが好ましく用いられる。

【0006】本発明組成物の(B)成分のポリメチルメタクリレート系加工助剤としては、メタクリル酸メチル単独重合体のほか、これと共重合可能な単量体、即ち、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の1種又は2種以上の共重合体であってメタクリル酸メチルを50重量%以上、好ましくは80重量%以上有するものが用いられる。(C)成分のポリメチルメタクリレート系加工助剤として、特公平5-38014号公報に開示されているメタクリル酸エステル系重合体、即ち、粒子の内部がメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルの共重合体で、その外側をメタクリル酸メチル単独の重合体またはメタクリル酸メチル主体の共重合体で被覆した樹脂のような二段構造の樹脂粒子であってもよい。(B)成分として用いられるポリメチルメタクリレート系加工助剤は、その0.1grを溶解した

クロロホルム溶液100mlの25℃における比粘度が0.10~1.00であることが好ましく、0.20~0.80の範囲であるとより好ましい。上記比粘度の値が0.10未満の場合は発泡成形品の表面が粗れる傾向があり、また、1.00を越えると均一溶融に時間を要する虞れがある。

【0007】(B)成分のポリメチルメタクリレート系加工助剤は、塩化ビニル系樹脂の溶融粘度特性を改良し、発泡セルの膜強度を保持して破壊され難くする作用を有する。(B)成分の使用量は、前記(A)成分100重量部当り0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部である。使用量が0.5重量部未満であると、発泡時の膜強度の保持力が弱く、発泡セルは破壊され易い。また、使用量が30重量部を越えると溶融粘度が高くなり、発熱が大きくなって樹脂の熱劣化を起こし易くなったり、発泡セルの大きさが不均一になり易い。

【0008】本発明組成物においては、(C)成分としてハイドロタルサイト化合物を含有せしめる。ハイドロタルサイト化合物は、一般式 $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}[(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O]^{x-}$ で表される不定比化合物で、プラスに荷電した基本層 $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}$ と、マイナスに荷電した中間層 $[(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O]^{x-}$ とからなる層状の結晶構造を有する無機物質である。ここで、xは0より大で0.33以下の範囲の数である。天然品は、 $Mg_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ として得られ、合成品は、主として $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ の形のものが市販されている。合成方法としては、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129号公報、特開昭61-174270号公報などに記載の公知の方法を例示することができる。また、ハイドロタルサイト化合物は、前記ハイドロタルサイト化合物と過塩素酸とを水中で任意の比率で反応させ、ハイドロタルサイト化合物中の CO_3 の一部または全部を ClO_4 に置換した過塩素酸一部導入型または過塩素酸導入型のものを用いてもよい。ハイドロタルサイト化合物は、従来塩化ビニル系樹脂の軟質加工においては主として樹脂の熱安定性の改良のために添加されることもあったが、硬質又は半硬質加工では添加するとしばしば不測の発泡を起こすので用いられないものであった。しかし、本発明においては、発泡成形における耐プレートアウト性を向上する作用が見い出され、更に、耐候変色性をも改善することが判明したのである。

【0009】本発明組成物において、(C)成分であるハイドロタルサイト化合物の含有量は、塩化ビニル系樹脂100重量部当り0.3~10重量部であり、好ましくは0.5~5重量部である。ハイドロタルサイト化合物の含有量が塩化ビニル系樹脂100重量部当り0.3重量部未満であると、耐プレートアウト性改善効

果が小さく、ハイドロタルサイト化合物の含有量が塩化ビニル系樹脂100重量部当り10重量部を超えると、押出成形性が悪くなり成形品の発泡セルが大きく、また不均一になり易い。

【0010】(D)成分の発泡剤としては、熱分解型の有機発泡剤と熱分解型の無機発泡剤とが併用される。該有機発泡剤の例としては、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)およびトルエンスルホニルヒドラジド等のヒドラジド類等が挙げられる。上記有機発泡剤に熱分解型の無機発泡剤である重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等から選択される発泡剤を併用する。熱分解型の有機及び無機発泡剤を併用することにより、均一微細な発泡セルと、滑らかで光沢があり硬度の高い表面層を有する発泡成形品が得られる。発泡剤の使用量は、発泡剤の種類、加工条件の選択に伴って適宜決めることができるが、通常前記(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部当り有機発泡剤は0.05~1.0重量部が好ましく、より好ましくは0.1~0.5重量部であり、無機発泡剤は、0.1~5.0重量部が好ましく、より好ましくは0.5~3.0重量部である。有機発泡剤及び無機発泡剤使用量が各々0.05重量部及び0.1重量部未満の場合は、有効な発泡倍率が得られ難い。また、有機発泡剤を1.0重量部を超えて添加すると組成物の熱安定性が悪化する虞れがあり、無機発泡剤を5.0重量部より多く用いると微細な発泡セルが生成し難い傾向がある。

【0011】本発明組成物には、上記の各成分に加えて、通常の塩化ビニル系樹脂の加工時に用いられる熱安定剤や滑剤のほか、紫外線吸収剤、耐衝撃強化剤、顔料、可塑剤、帯電防止剤等が適宜添加される。尚、耐プレートアウト性は用いる滑剤により機相が変わる。ポリエチレンワックス系より、二塩基酸エステル系滑剤の方が耐プレートアウト性は良い。成形方法は特に制限がないが、通常押出成形法が用いられる。

【0012】本発明の態様を以下に記す。

(1) (A)塩化ビニル系樹脂100重量部、(B)ポリメチルメタクリレート系加工助剤0.5~30重量部、(C)ハイドロタルサイト化合物0.3~10重量部並びに(D)有機発泡剤及び無機発泡剤を配合してなる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(2) 塩化ビニル系樹脂(A)の平均重合度が400~1200である上記(1)記載の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(3) ポリメチルメタクリレート系加工助剤(B)がメタクリル酸メチルを50重量%以上含有し、かつその

0.1grを溶解したクロロホルム溶液100mlの25℃における比粘度が0.10~1.00である上記

(1)又は(12)記載の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(4)ポリメチルメタクリレート系加工助剤(B)が(A)成分100重量部あたり1~20重量部である上記(1)~(3)記載のいずれかの発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(5)ハイドロタルサイト化合物(C)が(A)成分100重量部あたり、0.5~5重量部である上記(1)~(4)記載のいずれかの発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(6)(D)成分の有機並びに無機発泡剤を、(A)成分100重量部あたりそれぞれ0.05~1.0重量部及び0.1~5.0重量部配合されてなる上記(1)~(5)記載のいずれかの発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【0013】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。各配合成分の配合量は特記のない限り重量基準である。耐プレートアウト性及び発泡成形品の特性を下記の方法により調べた。

1)耐プレートアウト性

試験組成物1kgを試験用単軸押出成形機で押出発泡成形後、ダイス内部のプレートアウト物質付着状態を目視観察し、次いでプレートアウト物質の付着重量を求める。

・目視観察判定

A:付着物質が認められない。

B:ダイス内部の10%以下の面積に白色付着物が見られる。

C:ダイス内部の20~30%の面積に白色付着物が見られる。

D:ダイス内部の80~100%の面積に白色付着物が見られる。

試験用単軸押出機

押出機スクリュウ径:20mmφ

スクリュウ : L/D=20、CR=2.5、回転数=35rpm

設定温度(℃) : C₁=180、C₂=190、H=190、D=195

ダイス形状 : ベルト、幅20mm、高さ0.8mm

ランド長さ : 10mm

【0017】

・付着量測定

プレートアウト目視観察後のダイスを重量測定し、次いで付着物を銅製スクレパー及びガーゼを用いて取り除いて、再びダイスを重量測定し、その重量差(mg単位)を付着量とする。

【0014】2)発泡セル状態

成形品の切断面を光学顕微鏡にて観察し、下記のランクで評価する。

A:セルの径が120μm以下の微細でかつ均一な状態である。

B:破壊されて粗くなったセルが散見される。

C:破壊されて粗くなったセルが多い。

3)表面性状

成形品の表面を目視及び指触し、下記のランクで評価する。

A:滑らか

B:若干絞肌

C:絞肌

4)発泡倍率

材料組成物を170℃でプレス成形した成形品の比重を真比重とし、押出發泡成形品の比重を成形品比重としてJIS K 7112による水中置換法で測定し、下式により求める。

発泡倍率=真比重/成形品比重

【0015】5)耐候変色性

JIS A 1415(プラスチック建築材料の促進暴露試験方法)のWS形により成形品を400時間暴露後、光電色彩計(JIS Z 8722)により暴露前後の色差ΔEを求める。ΔEが小さいほど耐候変色性に優れることを示す。ΔEが10以上であれば変色が著しい。

【0016】実施例1~5及び比較例1~6

表1に示す配合の諸成分をヘンシェルミキサーで均一に混合し、得られた組成物を用いて下記の条件により押出發泡成形を行った。耐プレートアウト性評価と成形品の特性を表1に示す。

【表1】

		実 施 例					比 較 例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
組 成 物 配 合 (部)	塩化ビニル樹脂 *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ポリメチルメタクリレート系加工助剤 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ハイドロタルサイト化合物 *3	0.5	1.0	0.5	1.0	5.0	0	0.2	0	0.2	15	5.0
	有機発泡剤 *4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0
	無機発泡剤 *5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0
	充填剤 *6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	熱安定剤 *7	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	滑剤1 *8	2	2	—	—	—	2	2	—	—	—	—
	滑剤2 *9	—	—	2	2	2	—	—	2	2	2	2
	着色剤 *10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
耐 ブ レ ー ト ア ウ ト 性	付着状態	B	B	B	A	A	D	D	D	C	A	A
	付着量 (mg)	7.0	3.0	3.0	1.2	1.0	80	30	40	30	1.0	1.0
成 形 品 特 性	発泡セル状態	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B
	表面性状	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C
	発泡倍率	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.8

【0018】注

- *1 ZEST700L、新第一塩ビ(株)製、塩化ビニルホモ重合体、平均重合度680
- *2 ハイブレンB403、日本ゼオン(株)製、メチルメタクリレート含有量約90重量%の共重合体、比粘度(0.1g溶解させたクロロホルム溶液100mlより試料を採り25℃で測定)0.78
- *3 アルカマイザー1、協和化学工業(株)製、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$
- *4 アゾジカルボンアミド
- *5 重炭酸ナトリウム
- *6 炭酸カルシウムCCR、白石カルシウム(株)製
- *7 カルシウム/亜鉛/錫系複合安定剤
- *8 ポリエチレンワックス
- *9 二塩基酸エステル系滑剤
- *10 酸化チタン系白色顔料

【0019】本発明の要件を備えた組成物を用いて成形した実施例1～5では、プレートアウトは認められないか、もしくはダイス内部面積の10%以下に白色付着物が見られる程度であった。付着量は10mg以下で、小

大型単軸押出機

押出機スクリュウ	65mmφ
スクリュウ	L/D=20、CR=2.5、回転数15rpm
設定温度(℃)	$C_1=110$ 、 $C_2=130$ 、 $C_3=150$ 、 $C_4=165$ 、 $H=155$ 、 $D=160$
ダイスの形状	2リブつき板、幅150mm、リブ厚10mm及び5mm、リブ高さ40mm
ランド長さ	100mm

【0021】

量であった。また、発泡成形品のセル状態、表面性状及び発泡倍率は良好で、従来技術(比較例1、3)と同様に成形加工性が良いことを示している。滑剤はポリエチレンワックス系よりも二塩基酸エステル系のものを用いる方がより耐プレートアウト性が良い(実施例1及び3の対比、同2及び4の対比)。ハイドロタルサイト化合物を添加しないか、又は塩化ビニル樹脂100重量部当たり0.2重量部の添加では、ダイス内大部分の面積に白色付着物が見られ、付着量は30～60mgと多量であった。また、発泡剤として無機発泡剤のみを用いた比較例6では他の成分が実施例5と同様であったが、耐プレートアウト性が良かったものの、発泡成形品の表面が平滑でなかった。

【0020】実施例6～10及び比較例7～8

表2に示す配合の諸成分をヘンシェルミキサーで均一に混合し、得られた組成物を用いて下記条件にて大型押出機で連続運転を行い、成形品の表面にプレートアウトの発生によるすじ引きが見られるようになったら押出機を止め、それ迄の所用時間、耐プレートアウト性及び成形品の特性を調べた。結果を表2に記す。

【表2】

		実 施 例					比 較 例	
		6	7	8	9	10	7	8
組 成 物 配 合 (部)	塩化ビニル樹脂 *1	100	100	100	100	100	100	100
	ポリメチルメタクリレート系加工助剤 *2	10	10	10	10	10	10	10
	ハイドロタルサイト化合物 *3	0.5	1	1	5	10	0	0
	有機発泡剤 *4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	無機発泡剤 *5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	充填剤 *6	5	5	5	5	6	5	5
	熱安定剤 *7	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	滑剤1 *8	—	2	—	—	—	2	—
	滑剤2 *9	2	—	2	2	2	—	2
	着色剤 *10	2	2	2	2	2	2	2
耐 ブ レ ー ト ア ウ ト 性	プレートアウト発生時間 h r s	180	200	230	270	300	90	100
	付着状態	C	C	C	B	B	D	D
成 形 品 特 性	発泡セル状態	A	A	A	A	B	A	A
	表面性状	A	A	A	A	B	A	A
	成形品比重	0.75	0.84	0.74	0.73	0.78	0.74	0.74
	発泡倍率	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	2.0
	耐候変色性 (ΔE)	10	8	8	2	1	50	45

【0022】注記は表1に同じ。

【0023】本発明の要件を備えた組成物を用いて工業的規模の大型押出機で連続成形した実施例6～10では、成形品表面にプレートアウトによるすじ引き現象が出るまでの時間、即ちプレートアウト発生時間は、従来の配合の組成物を用いた比較例7及び8では90～100時間（約4日）であるのに対し、180時間（7.5日）～300時間（12.5日）と大幅に改良されている。尚、実施例6、70でプレートアウトの付着状態がCで一見改良されていない印象を与えるが、これは成形品表面にすじ引き現象が現われるまで押出機を連続運転したからであって、対プレートアウト性が改良されたか否かはプレートアウト発生時間で判定される。本発明例

（実施例6～10）による成形品の発泡セル状態、表面性状及び比重が従来技術（比較例7及び8）と同様に良好であることから、本発明組成物が従来の組成物と同様に成形加工性に優れることが判る。また、本発明による成形品の耐候変色性が、従来技術による成形品に比して格段に向上することが示されている。

【0024】

【発明の効果】本発明組成物を用いることにより、耐プレートアウト性が良く、押出機の長期連続操作が可能で、従来の塩化ビニル樹脂と同様な成形加工性の良さを持ちながら、十分な発泡倍率を有し、発泡セル状態及び表面性状が良好で、かつ耐候変色性の向上した成形品の得られる、押出発泡成形が可能となる。